ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 SEPTEMBRE 1951.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Paul S. Epstein**, Membre de l'Académie nationale des États-Unis, qui assiste à la séance.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur la théorie de l'onde pilote.* Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur résume les raisons qui lui ont fait naguère abandonner son interprétation de la Mécanique ondulatoire par la théorie de l'onde pilote. Il compare les résultats de cette théorie avec des travaux bien connus de MM. Einstein, Podolsky et Rosen et de M. von Neumann.

Dans un travail tout récent qui m'a été aimablement communiqué par l'auteur avant sa publication, M. David Bohm reprend exactement la théorie de l'onde pilote que j'avais développée dans une série de travaux entre 1926 et 1928 (1). Je voudrais rappeler les raisons qui m'ont fait autrefois abandonner cette interprétation de la Mécanique ondulatoire.

J'avais remarqué que, si l'on écrit l'onde Ψ associée à un corpuscule (ou au point figuratif d'un système dans l'espace de configuration) sous la forme $\Psi = ae^{i\varphi}$ où a et φ sont des fonctions réelles des coordonnées de l'espace physique (ou de l'espace de configuration) et si l'on attribue au corpuscule (ou au système) un mouvement défini par l'équation

$$\vec{v} = -\frac{h}{2\pi m}\overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi$$

---

(1) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 447; 184, 1927, p. 273; 185, 1927, p. 380; *Journal de Physique*, série VI, 7, p. 235; *Électrons et photons*, Rapport au Ve Conseil de Physique Solvay, Gauthier-Villars, 1930, p. 115; *Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire*, Hermann, Paris, 1930 (édition anglaise Methuen, Londres).

où $\vec{v}$ est à chaque instant la vitesse du corpuscule (ou du point figuratif), on arrive à une interprétation de la Mécanique ondulatoire qui est d'un type classique avec localisation et mouvement bien déterminés à chaque instant. Cette théorie a pour conséquence que, si l'on ignore laquelle des trajectoires possibles se trouve décrite par le corpuscule (ou le point figuratif), la probabilité de le trouver à l'instant t au point M est donnée par $|\Psi(M, t)|^2$ en accord avec le principe des interférences. J'avais également remarqué que le mouvement ainsi défini est celui qu'aurait le corpuscule, d'après la mécanique classique, s'il était soumis, en plus des forces dérivant d'un potentiel ordinaire V à des forces d'un type nouveau dérivant d'un « potentiel quantique ».

$$V_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\Box a}{a},$$

tout au moins à l'approximation newtonienne.

Très séduit par cette théorie qui maintenait les conceptions et le caractère déterministe de la Mécanique classique, je l'avais présentée au 5ᵉ Conseil de Physique Solvay, en octobre 1927. Elle y fut vivement combattue par les défenseurs de l'interprétation actuelle et notamment par M. Pauli. Je fus très frappé par leurs arguments et, après mûre réflexion, je fus amené à me rallier à leur manière de voir et à renoncer complètement à ma théorie pour des raisons que je vais résumer.

D'abord la théorie de l'onde pilote conduit, quand on l'applique, à des cas particuliers, à attribuer au corpuscule des mouvements peu vraisemblables : ainsi dans un atome dans un état s, l'électron serait immobile. De plus, dans les franges de Wiener au voisinage d'un miroir, le corpuscule pourrait posséder des vitesses supérieures à celle de la lumière dans le vide. Enfin, M. Pauli avait signalé de sérieuses difficultés en ce qui concerne certains problèmes de collision.

D'autre part, la théorie de l'onde pilote n'atteint véritablement son but, qui est un retour vers une interprétation de la Mécanique ondulatoire conforme aux conceptions classiques, que si l'onde Ψ, dont dérive le potentiel quantique, est une « réalité physique » susceptible de réagir sur le mouvement du corpuscule ou du système, car si elle n'est qu'une représentation de probabilités comme on l'admet généralement aujourd'hui, le mouvement défini par la théorie de l'onde pilote dépendrait de possibilités qui ne sont pas réalisées, ce qui est paradoxal et nous écarte complètement des conceptions classiques. Or, il paraît impossible de considérer l'onde Ψ comme une réalité physique. Elle est, en effet, représentée par une fonction essentiellement complexe et, dans le cas général des systèmes, elle se propage dans l'espace de configuration qui est visiblement abstrait et fictif. De plus, toute mesure de localisation réduit brusquement l'étendue de l'onde Ψ et en change la forme, ce qui modifie le potentiel quantique : une mesure effectuée dans une région de l'espace peut

ainsi modifier la forme de l'onde Ψ dans des régions éloignées de celle-là. Ces considérations et d'autres analogues paraissent s'opposer absolument à l'attribution à l'onde ψ du caractère de réalité physique, et ceci me paraît toujours être la plus forte objection contre la théorie de l'onde pilote.

La théorie de l'onde pilote, si on l'adopte, lève évidemment les objections élevées contre l'interprétation actuelle de la Mécanique ondulatoire par MM. Einstein, Podolsky et Rosen (2). Attribuant au point figuratif d'un système une trajectoire, inobservable peut-être mais bien déterminée, elle établit entre les mouvements des corpuscules à la fin d'une interaction une « corrélation » qui est exactement celle qu'admettaient les théories classiques, et il n'y a plus aucune difficulté. Mais, en compensation, des difficultés surgissent en ce qui concerne l'onde Ψ. En effet, la localisation d'un des corpuscules après l'interaction a pour conséquence de faire disparaître les paquets d'onde qui dans l'espace de configuration représentent les résultats possibles, mais non réalisés, de l'interaction : si l'onde Ψ est une « réalité physique », comment peut-on comprendre qu'une mesure faite dans une région de l'espace puisse modifier cette réalité physique dans d'autres régions de l'espace qui peuvent être très éloignées de la première ? Ainsi la difficulté paraît se trouver reportée du corpuscule sur l'onde,

Disons quelques mots des rapports de la théorie de l'onde pilote avec le célèbre raisonnement par lequel M. von Neumann (3) a tenté de montrer que les distributions de probabilité admises par la Mécanique ondulatoire sont incompatibles avec l'existence de « variables cachées » permettant de rétablir le déterminisme. Il est certain que la théorie de l'onde pilote, malgré ses difficultés et ses invraisemblances, existe et peut se développer logiquement : or c'est une théorie du type classique qui conduit aux répartitions de probabilité admises par la Mécanique ondulatoire. Comment échappe-t-elle au raisonnement de M. von Neumann ? Voici, je crois, l'explication. Le raisonnement en question admet *a priori* que toutes les distributions de probabilité actuellement admises par la Mécanique ondulatoire sont *simultanément* valables à chaque instant. Or dans la théorie de l'onde pilote, cette hypothèse est inexacte : d'après elle, le corpuscule aurait à chaque instant une localisation et une quantité de mouvement qui seraient des « variables cachées » et, tandis que notre ignorance de la trajectoire cachée du corpuscule introduit d'une façon tout à fait classique une probabilité de localisation égale à $|\Psi|^2$, les composantes de la quantité de mouvement auraient en chaque point de la trajectoire des valeurs bien déterminées quoique inobservables et les répartitions de probabilité fournies pour ces composantes par l'interprétation actuelle de la

---

(2) *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 777.

(3) *Les fondements mathématiques de la Mécanique quantique*, Alcan, Paris, 1946, p. 216 et suiv.

Mécanique ondulatoire ne leur seraient aucunement applicables. Ces répartitions de probabilité ne seraient valables qu'*après* l'interaction avec un appareil de mesure approprié quand on ne connaîtrait pas le résultat de la mesure. Les deux répartitions de probabilité données par l'interprétation actuelle pour la localisation et la quantité de mouvement ne seraient donc pas simultanément valables, ce qui ferait tomber le raisonnement de M. von Neumann. Notons que la façon dont la théorie de l'onde pilote parvient ainsi à éviter les conclusions de M. von Neumann porte atteinte à l'élégante symétrie introduite par l'actuelle théorie des transformations entre la représentation q et la représentation p, l'interprétation physique de ces deux représentations devenant différente.

En résumé, l'interprétation de la Mécanique ondulatoire par la théorie de l'onde pilote, sur laquelle le travail de M. Bohm ramène l'attention, me paraît toujours se heurter à des difficultés insurmontables, principalement en raison de l'impossibilité d'attribuer à l'onde Ψ une réalité physique ou d'admettre que le mouvement d'un corpuscule est déterminé par des mouvements possibles qui ne sont pas réalisés.

MÉCANIQUE. — *L'équilibre élasto-plastique dans le temps* (II). Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti**.

L'équation générale de l'équilibre élasto-plastique dans le temps, que nous avons établie précédemment ([1]), est telle que certaines questions peuvent y trouver une réponse immédiate.

Nous verrons tout de suite qu'en partant de cette équation, et sans renoncer en aucune manière à sa généralité, on peut immédiatement reconnaître et classer deux catégories de cas particuliers qui ont, dans la pratique, une importance fondamentale.

Dans ce but nous allons nous demander, en premier lieu, *s'il est possible que, pendant que les déformations plastiques vont en croissant avec le temps, les tensions intérieures se maintiennent constantes*.

Dire que les tensions sont constantes, c'est évidemment la même chose que dire que sont constantes les déformations élastiques qui leur sont proportionnelles. C'est dire que dans notre équation les composantes ε_x, ... sont indépendantes du temps.

On a alors

$$\int_V \left[\left(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x + \varepsilon_x \int_0^T f_x(t)\,dt\right)\delta\sigma_x + \ldots\right] dV = 0.$$

Mais pour $t = 0$

$$\int_V [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x + \ldots]\, dV = 0.$$

(*) Séance du 3 septembre 1951.

([1]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 593.

On aura donc aussi

$$\int_V \left[\left(\varepsilon_x \int_0^T f_x(t)\, dt \right) \delta\sigma_x + \ldots \right] dV = 0.$$

Cette équation, en tant qu'elle doit être satisfaite pour tout système de variations $\delta\sigma_x$, ..., en équilibre sans intervention de forces extérieures, ne fait qu'exprimer les conditions de compatibilité du système des déformations plastiques qui se produisent dans le temps.

Nous sommes donc autorisés à conclure que l'hypothèse de la constance des tensions sera réalisée toutes les fois que les déformations plastiques qui se produisent dans le temps seront compatibles (dans le sens qu'a donné à ce mot Barré de Saint-Venant).

Si le corps est isotrope et homogène, et si le coefficient de fluage $f_x(t)$ a la même valeur dans tous les termes de l'intégrale, l'équation se réduit à

$$\int_V [\varepsilon_x \, \delta\sigma_x + \ldots] \, dV = 0.$$

Elle exprime les conditions d'équilibre du corps en absence de toute déformation plastique, c'est-à-dire lorsque toutes les $\bar{\varepsilon}_x$, ... sont identiquement nulles.

L'hypothèse de la constance des tensions suppose donc qu'à l'origine des temps, sous l'action des forces extérieures, l'équilibre ait pu s'établir sans intervention d'états de coaction.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque l'équilibre initial comporte un état de coaction, toute déformation plastique successive donnera toujours lieu à une modification de l'état de tension.

Nous allons à présent nous demander au contraire *s'il est possible que, pendant que les déformations plastiques vont en croissant avec le temps, restent constantes la forme et les dimensions du corps.*

Une telle hypothèse se traduirait évidemment dans des conditions du type

$$\varepsilon_x(0) + \bar{\varepsilon}_x = \varepsilon_x(T) + \bar{\varepsilon}_x + \int_0^T \varepsilon_x(t)\, f_x(t)\, dt, \quad \ldots,$$

à vérifier dans tous les points du corps. Écrites sous la forme

$$\varepsilon_x(T) - \varepsilon_x(0) = -\int_0^T \varepsilon_x(t)\, f_x(t)\, dt, \quad \ldots,$$

ces conditions expriment que les variations des déformations élastiques doivent être égales et contraires aux variations des déformations plastiques.

Mais puisque dans les deux états du corps qu'on a pris en considération l'équilibre doit subsister sous l'action des mêmes forces extérieures, le système des variations des tensions doit être un système en équilibre par lui-même.

Or, dans l'hypothèse envisagée, toute condition entre les variations des tensions (et par conséquent entre les variations des déformations élastiques) se traduit immédiatement dans une condition entre les variations des déformations plastiques. Voilà ainsi définie, et de la manière la plus générale, la condition nécessaire et suffisante pour la réalisation de notre hypothèse.

Dans le cas du corps isotrope et homogène, les variations des déformations plastiques sont proportionnelles aux tensions initiales; ce seront alors ces tensions mêmes qui devront remplir la condition de l'équilibre en absence de forces extérieures.

Cela veut dire que l'hypothèse de la constance de forme et des dimensions du corps se vérifiera, dans les corps isotropes et homogènes, toutes les fois que l'état d'équilibre initial est un état de coaction pur, aucune force extérieure n'agissant sur le corps.

Si, au contraire, à l'origine des temps l'équilibre s'établit sous l'action d'un système non nul de forces extérieures, toute déformation plastique successive donnera nécessairement lieu à des variations de forme et de dimensions du corps.

CORRESPONDANCE.

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale du régime transitoire engendré par la rupture d'un barrage.* Note de M. **Léon Levin**, transmise par M. Charles Camichel.

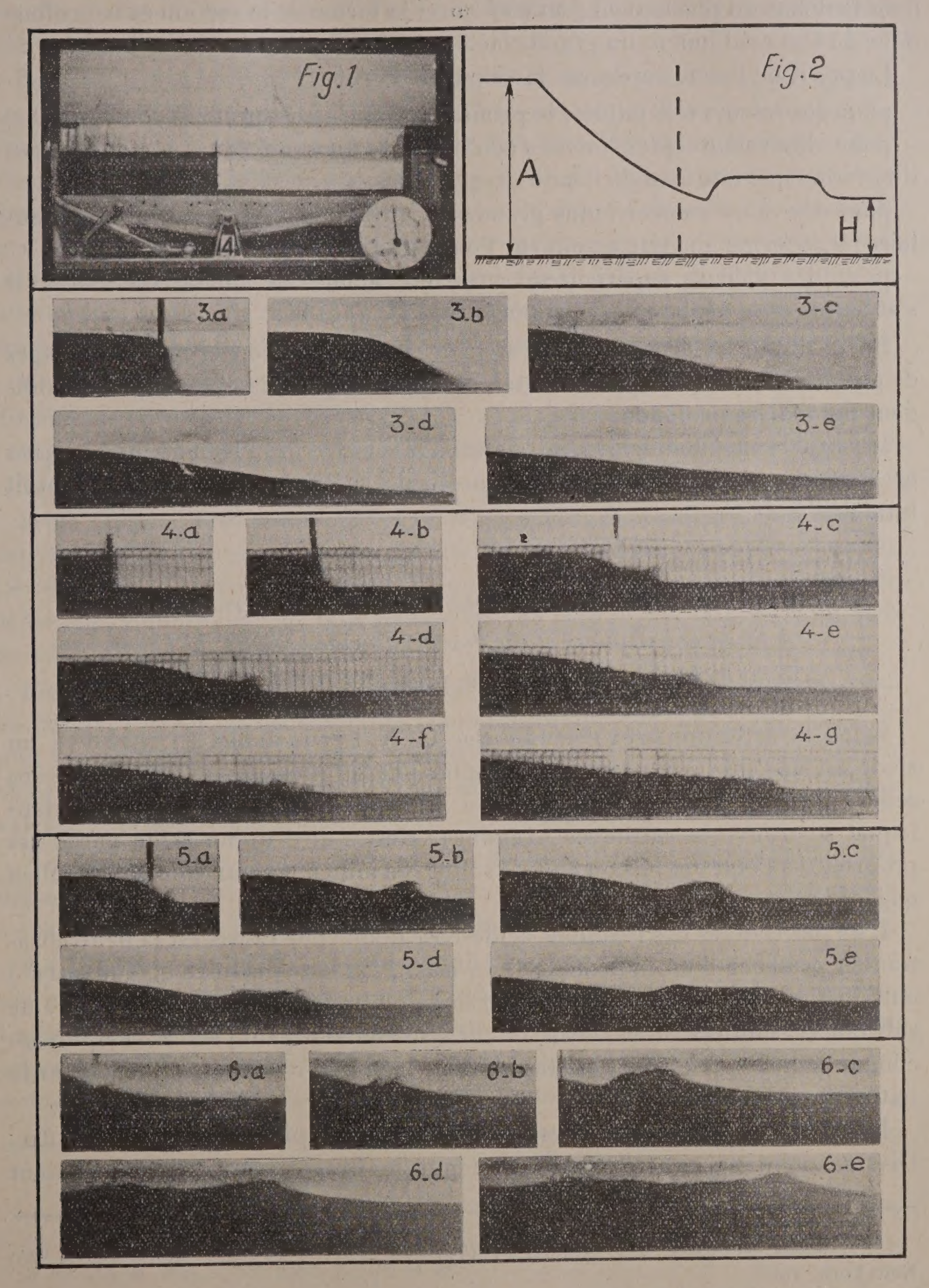
Un dispositif expérimental approprié permet l'étude des premières phases de l'onde engendrée par la rupture d'un barrage, dans la portion du cours d'eau voisine de l'ouvrage.

Ce dispositif expérimental (*fig.* 1), étudié dans les Laboratoires d'Hydraulique d'Avala et de l'École Polytechnique de Belgrade, comprend essentiellement un canal horizontal en verre (longueur 2 m, largeur 0,115 m, hauteur 0,25 m), une vanne plate, en caoutchouc épais, placée à 0,88 m de l'entrée du canal, et une horloge de précision permettant de mesurer le cinquantième de seconde. Des cadres de laiton introduisent une rugosité fictive à l'intérieur du canal.

Le barrage étant brusquement retiré par le haut, en un temps de l'ordre de 0,10 seconde, on filme le début du phénomène, précédant l'apparition des ondes de retour réfléchies aux extrémités du canal.

Des expériences ont été faites en faisant varier la forme du canal (rectangulaire, triangulaire, trapézoïdale) caractérisée par le quotient $\varepsilon = S/Bh$ de la section mouillée S par le produit de la largeur au plafond B et de la profon-

deur h, la rugosité des parois (coefficient n de Manning : 0,007, 0,016, 0,0195,



0,024, 0,026) et le rapport H/A des profondeurs initiales aval H et amont A (*fig.* 2).

Les résultats obtenus montrent l'influence relativement faible de la rugosité dans le début du phénomène; au contraire, la forme de la section et la profondeur du bief aval jouent un grand rôle.

Le profil de l'onde varie avec la valeur de H/A :

pour des valeurs très faibles, le profil théorique est respecté : type I (*fig.* 3);

pour des valeurs plus fortes (0,05 à 0,10 dans un canal rectangulaire) il se forme une tête aval de l'onde : type II (*fig.* 4);

pour des valeurs encore plus grandes (0,10 à 0,30 avec un canal rectangulaire) il se forme une tête amont sur l'onde du bief aval : type III (*fig.* 5);

pour des valeurs supérieures, cette tête amont de l'onde du bief aval s'accentue et se déplace vers l'amont : type IV (*fig.* 6).

En pratique les types I, II et rarement III peuvent concerner des barrages de grande hauteur; le type IV intéresse les barrages de faible hauteur établis dans des fleuves profonds.

Les expériences ont également abouti à la mesure des éléments numériques nécessaires pour la détermination, à partir des méthodes théoriques, du profil total de l'onde.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'analyse thermométrique à la caractérisation et au dosage d'acides solides de Lewis.* Note de M. **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Pascal.

Selon la définition très générale que G. N. Lewis donna en 1923 ([1]), un acide est une substance capable de capter une ou plusieurs paires d'électrons cédées par une base. Cette définition est valable quel que soit l'état dans lequel se trouve la substance examinée, c'est-à-dire qu'un acide garde ses propriétés à l'état dissous ou à l'état solide, en milieu aqueux comme en milieu oaganique.

L'un des critères des réactions acide-base donné par Lewis est la neutralisation en présence d'un indicateur. Lewis ([2]), Luder, McGuire et Zuffanti ([3]) ont ainsi mis en évidence le caractère acide ou basique d'un grand nombre de substances solubles dans l'eau ou des solvants organiques en employant comme indicateur le violet cristallisé dont le virage n'est pas influencé par la nature du solvant.

Dans le cas d'acides solides, le problème est plus délicat à résoudre. Diverses solutions ont été proposées, depuis le titrage en présence d'indicateur

---

([1]) *Valence and the structure of Atoms and Molecules*; Chemical Catalog Co., New-York, 1923.

([2]) *J. Franklin Inst.*, 226, 1938, p. 293.

([3]) *J. Chem. Éducation*, 20, 1943, p. 334.

adsorbé jusqu'à l'adsorption d'ammoniac ([4]) ou de quinoléine ([5]), en passant par des méthodes indirectes telle celle de Walling ([6]) qui opère en présence d'une série d'indicateurs de pK différents.

Tous ces procédés sont laborieux et imprécis, aussi avons-nous fait appel à l'analyse thermométrique. Cette méthode, découverte par Dutoit et Grobet ([7]), a été particulièrement mise en valeur par Mondain-Monval et Paris ([8]). Elle consiste à placer la solution aqueuse d'un acide ou d'une base dans un vase Dewar et à lire sur un thermomètre au 100e de degré l'élévation de température provoquée par l'addition régulière de volumes égaux d'un réactif placé dans une burette. La courbe représentative des variations de température en fonction du volume de réactif ajouté est formée d'au moins deux segments de droite dont les points d'intersection correspondent aux points d'équivalence.

Mondain-Monval et Paris ([9]) ont pu étudier ainsi des milieux hétérogènes (formation ou dissolution de précipité), aussi avons-nous essayé d'employer l'analyse thermométrique, en milieu non aqueux, sur une suspension d'acide solide de Lewis.

Dans ce but, nous avons choisi, comme acide, du chlorure d'aluminium anhydre et, comme bases de Lewis, le dioxane et l'acétate d'éthyle. Le chlorure d'aluminium finement broyé est mis en suspension dans du benzène et vigoureusement agité dans le vase de Dewar; les bases en solution N ou 2N sont versées dans la burette.

Les chaleurs de neutralisation se sont montrées assez importantes pour un dosage correct, et les écarts de température obtenus, de l'ordre de 2 à 5°, sont très suffisants. Les courbes enregistrées sont identiques à celles que l'on observe dans le cas de corps dissous, et la détermination du point d'équivalence se fait sans ambiguïté.

Au cours des essais que nous avons effectués, l'erreur maxima n'a jamais dépassé 3 % ; l'écart couramment obtenu, de l'ordre de 1 %, correspond à l'erreur inhérente à toute méthode volumétrique.

La simplicité, la précision et la rapidité font, de l'analyse thermométrique, une excellente méthode de dosage d'acides solides et permettent d'en envisager l'application à d'autres recherches telle que l'étude des complexes en chimie organique et, par exemple, dans le cas du chlorure d'aluminium, ceux qui se forment intermédiairement lors des réactions de Friedel et Crafts.

([4]) TAMELE, *Discuss. Far Soc.*, **8**, 1950, p. 270.
([5]) MILLIKEN, MILLS et OBLAD, *Discuss. Far. Soc.*, **8**, 1950, p. 279.
([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950. p. 1164.
([7]) *J. Chim. Phys.*, **19**, 1923, p. 324 et 331.
([8]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1938, p. 1641.
([9]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1154 et **199**, 1934, p. 863.

SPECTROCHIMIE. — *Sur les spectres d'absorption par réflexion de quelques composés solides de terres rares.* Note (*) de Mlle **Françoise Boulanger**, présentée par M. Jean Cabannes.

Certains éléments des terres rares donnent sous forme de composés solubles des spectres d'absorption caractéristiques et qui peuvent être très intéressants. Sur leurs composés solides on peut aussi faire apparaître, par réflexion diffuse, des spectres dépendant de l'élément et de son état de combinaison.

La technique utilisée, mise au point par M. Billy et A. Berton [1], m'avait déjà servi pour l'étude, avec A. Berton [2], de composés solides du gadolinium.

Je l'ai employée ici pour étudier dans le spectre visible différents composés de néodyme et de praséodyme.

Les spectres obtenus sont représentés, comparés au spectre d'émission de la vapeur de mercure, dans la figure ci-jointe.

MERCURE
$Nd(OH)_3$
$3AlO_3, Nd_2O_3$
Al_2O_3, Nd_2O_3
$Al_2O_3, 2Nd_2O_3$
Nd_2O_3
$Pr(OH)_3$
Al_2O_3, Pr_2O_3
MERCURE

Le spectre de l'oxyde Nd_2O_3 est totalement différent de celui de l'hydroxyde. Un spectre caractéristique est aussi obtenu pour la combinaison équimoléculaire Al_2O_3-Nd_2O_3 réalisée par calcination à haute température d'un mélange précipité.

En effet, les spectres de 3 Al_2O_3, Nd_2O_3 et de Al_2O_3, Nd_2O_3 ne contiennent aucune des raies du spectre de l'oxyde alors que le mélange Al_2O_3, 2 Nd_2O_3, préparé dans les mêmes conditions, présente à la fois les raies précédentes et celles de l'oxyde.

Il semble donc démontré, par une méthode simple, qu'il existe un aluminate de néodyme du type AlO_3Nd et très probablement un seul, car le mélange 3 Al_2O_3, Nd_2O_3 par exemple, qui correspondrait à la formule d'un aluminate alcalin, donne avec un affaiblissement dû à l'excès d'alumine le spectre de

(*) Séance du 10 septembre 1951.

(1) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1631 et 1958.

(2) A. Berton et F. Boulanger, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1153.

Al_2O_3, Nd_2O_3. Un même aluminate AlO_3Pr a également un spectre caractéristique. Néanmoins, on ne peut faire, pour le praséodyme, la même démonstration que pour le néodyme, car l'oxyde en excès existe sous une forme peroxydée, Pr_6O_{11}, produit noirâtre qui ne donne aucun spectre caractéristique dans les conditions indiquées.

En résumé, la spectrographie d'absorption par réflexion, appliquée au groupe des terres rares, permet de mettre en évidence l'existence de certains composés définis qui ne peuvent exister qu'à l'état solide.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de l'influence d'un traitement de coalescence sur la résistance au fluage.* Note (*) de MM. **Georges Delbart** et **Michel Ravery**, présentée par M. Albert Portevin.

Le traitement de coalescence diminue la résistance au fluage de l'acier; cette diminution se traduit différemment suivant la structure d'origine. En particulier, lorsque la loi $\log v - \log \sigma$ est représentée par deux demi-droites D_1 et D_2, la droite D_1 disparaît, la droite D_2 est déplacée vers la gauche et sa pente devient plus grande.

Dans des Notes antérieures [1] et [2] nous avons apporté une contribution à l'étude de l'influence de la microstructure sur le fluage à chaud. Le même acier (C = 0,12 %, Cr = 0,6 %, Mo = 0,6 %) a été utilisé pour étudier l'influence d'un traitement préalable de coalescence de 300 h à 700° après divers traitements thermiques choisis d'après les résultats antérieurs, en vue de conférer à l'acier précité les microstructures les plus caractéristiques. Ce sont :

Repère.	Température et durée de préchauffage.	Refroidissement.	Revenu.	Structure observée.
B....	900° pdt 1/2 h	700° pdt 2 h puis à l'air	600° pdt 2 h	Ferrite + perlite
E....	900° »	Eau	600° »	Martensite
M...	900° » puis 1200° pdt 10 mn	Four (50° pdt h)	600° »	Bainite supérieure + ferrite, gros grains
P....	900° pdt 1/2 h puis 1200° pdt 10 mn	300° pdt 1 h puis à l'air	600° »	Bainite inférieure à gros grain

Après le traitement coalescent, les structures B et E ont ce point commun de ne pas présenter d'îlots nettement délimités riches en carbures, comme c'est le cas pour les structures M et P. Ces dernières présentent un très gros grain, B un grain moyen, E le grain le plus fin.

(*) Séance du 3 septembre 1951.
(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1025.
(2) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 759.

Les essais de fluage ont été opérés à 450 et 575°, en général pendant 35 h et pour quelques-uns jusqu'à 300 h.

Nous avons ensuite établi en coordonnées logarithmiques les courbes : vitesse de fluage charge appliquée (log v, log σ) et confronté, pour chacune des quatre structures du tableau ci-dessus, les courbes obtenues avec et sans le traitement de coalescence. L'allure des courbes établies de cette manière, pour les traitements indiqués plus haut non suivis du recuit de coalescence, a été montrée antérieurement.

Par rapport à ces résultats, nous avons observé que le traitement de coalescence provoquait principalement les effets suivants (*fig.* 1 et 2) :

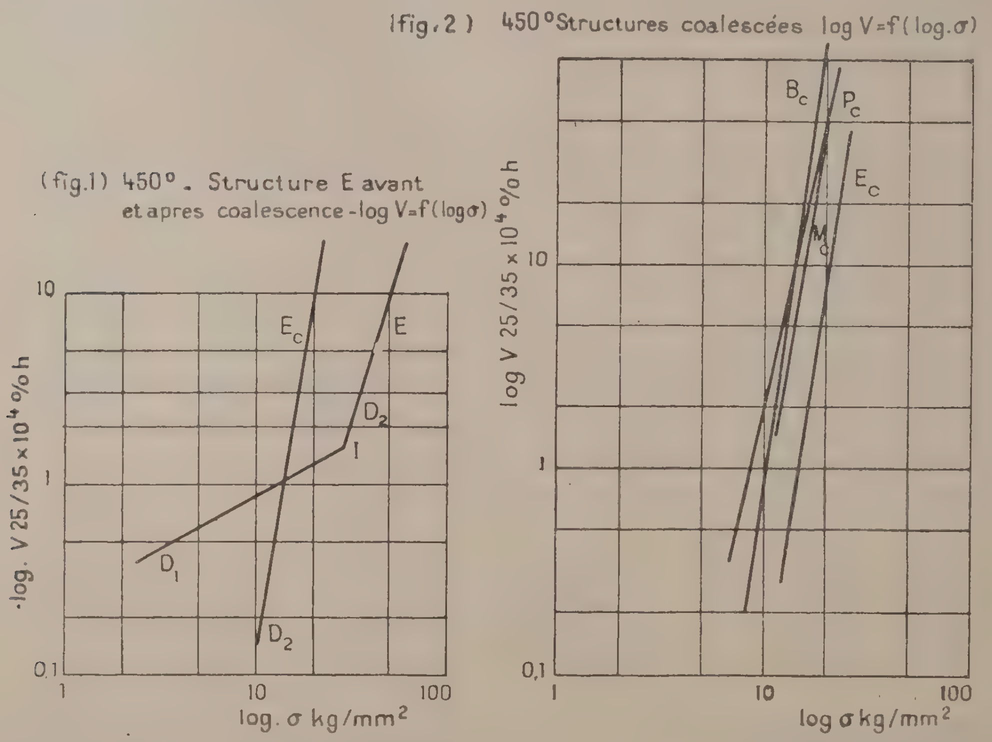


Fig. 1. — Vitesse de fluage en fonction de la charge à 450° de la structure E avant le traitement coalescent (E) et après (E_c).

Fig. 2. — Vitesse de fluage en fonction de la charge des structures B, P, M, E après le traitement *c* de coalescence.

a. Le déplacement de D_2 *vers la gauche* (c'est-à-dire une diminution générale de la résistance au fluage). Ce déplacement est net dans presque tous les cas; il est faible seulement pour les structures B et M, essayées à 450°, mais il est important pour les mêmes structures essayées à 575°.

Au contraire, pour les structures E et P, le déplacement, toujours appréciable, est plus marqué à 450 qu'à 575°.

b. Le relèvement de la pente de D_2 (c'est-à-dire une variation plus grande de la vitesse de fluage pour une variation de charge donnée).

Ce relèvement est toujours très net, sauf à 575° pour E et M.

c. Dans tous les cas, *la disparition* (*ou le rejet vers des vitesses très basses*) *de la droite* D_1, quand elle existait précédemment, avec disparition concomitante du point I de changement de pente (ou son rejet très bas).

d. *Le regroupement des droites* $\log v - \log \sigma$, avec toutefois un décalage vers la droite de la droite E_c, relative à la structure E coalescée issue de martensite (*fig.* 2).

L'expression « traitement de coalescence » a été utilisée dans ce texte pour la commodité du langage et aussi parce que le revenu de longue durée à 700° a pour effet principal la sphéroïdisation des carbures, mais nous ne sous-entendons pas par là que la coalescence soit le seul phénomène qui se produise pendant ce traitement.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouveaux réactifs pour révéler la structure micrographique des aciers par formation de pellicules colorées.* Note (*) de M. **Louis Beaujard**, présentée par M. Albert Portevin.

Les réactifs suivants : soude 40 g, eau 60 g, nitrate de sodium 15 g, à 100° C et soude 45 g, eau 55 g, bichromate de sodium 10 g, à 100° C provoquent la formation de lames minces d'oxyde Fe_3O_4 à la surface des aciers. Les différences de coloration permettent la mise en évidence des hétérogénéités chimiques et physiques du métal. Il est intéressant de noter que la martensite est colorée en gris bleu par ce réactif.

Le polissage électrolytique des métaux, en offrant à l'examen une surface libre de tout écrouissage, a permis de bien établir que les réactifs micrographiques agissant par formation de produits d'attaque déposés en lames minces, rendent possible l'observation des hétérogénéités physiques et chimiques du métal, mieux que ne peuvent le faire les autres réactifs. En effet, des teintes différentes décéleront ces hétérogénéités, car elles modifient considérablement le processus de croissance de ces lames minces.

Par exemple, Jacquet ([1]), en attaquant le cuivre par de l'hydrogène sulfuré, forme une couche mince de sulfure à sa surface. Galey ([2]) utilise l'apparition des teintes de revenu sur des fontes chauffées pour en déceler la structure. Lacombe et Beaujard ([3]), par une oxydation anodique légère provoquent la croissance d'une couche mince d'alumine à la surface de l'aluminium. Malette ([4]) préconise l'attaque des échantillons d'acier par un réactif nitro-

---

(*) Séance du 3 septembre 1951.

([1]) *Bull. Soc. franç. Métal.*, **1**, 1945, p. 1, *C. G. C. T., L. M. T., Notice* **7**, 1943.

([2]) *Fonderie*, 1951, p. 2313.

([3]) *Études sur les aspects des pellicules d'oxydation anodique formées sur l'aluminium et ses alliages*, Édition du Comité d'organisation des industries mécaniques, 1944, p. 73.

([4]) *La métallographie en couleurs appliquée à l'examen microscopique des métaux ferreux*, Dunod, Paris, 1938.

molybdique. Les couleurs obtenues sont cependant lavées de blanc et les joints des grains de ferrite, ainsi que la perlite, sont fortement attaqués. Le réactif à la soude concentrée et à l'eau oxygénée, le réactif au brome, préconisés par Portevin (5), (6) pour certains constituants des aciers, ne colorent pas la ferrite.

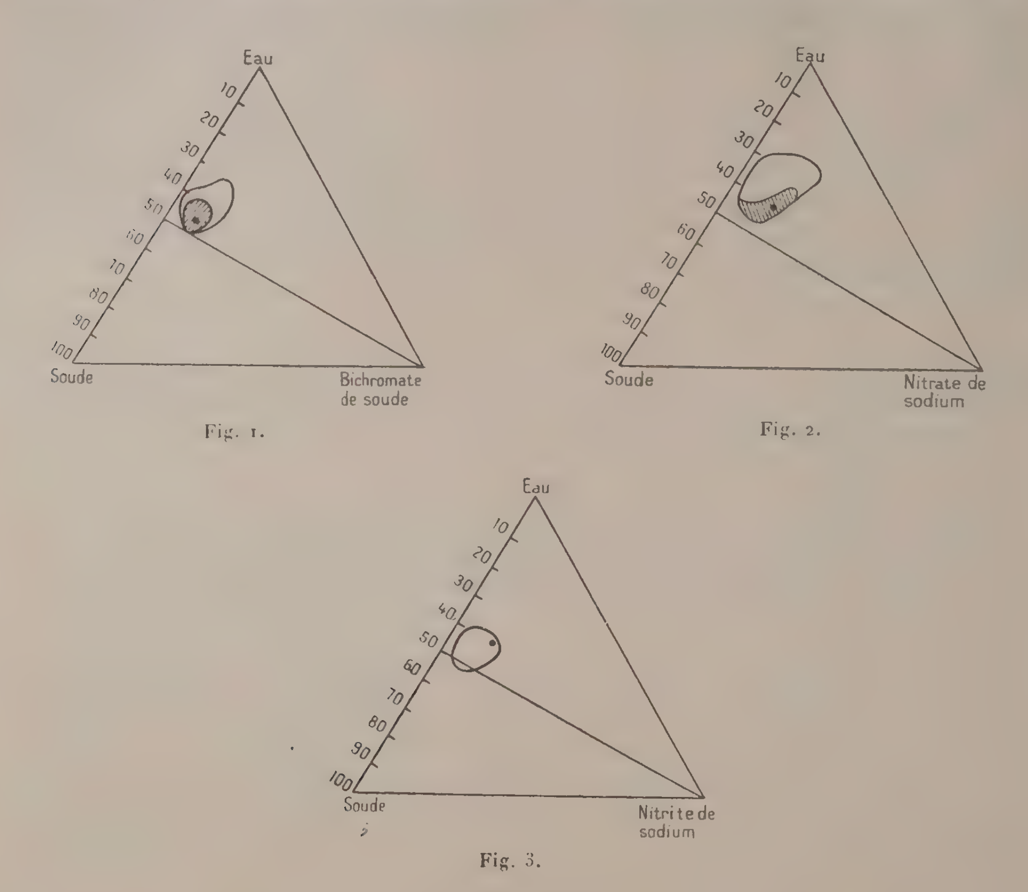


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Nous avons pensé que les réactifs alcalins oxydants et chauds utilisés pour le bronzage de l'acier, par la formation à sa surface d'une couche d'oxyde Fe_3O_4, permettraient de développer des couches minces en rapport avec la structure du métal sous-jacent. Silman et Love (7) citent l'emploi à chaud du nitrate de sodium, du bichromate de sodium, du nitrite de sodium dans une solution concentrée de soude. Nous avons systématiquement étudié les bains alcalins renfermant ces composés. Les diagrammes ternaires des figures 1, 2 et 3 montrent les domaines des compositions utilisables. Généralement, les bains pauvres en oxydant donnent des teintes bleues et grises peu contrastées. Les

(5) *Réactifs d'attaque métallographique*, Dunod, Paris, 1937, p. 66.
(6) *Réactifs d'attaque métallographique*, Dunod, Paris, 1937, p. 76.
(7) *J. Électrodep. Techn. Soc.*, 25, 1950, p. 65.

bains pauvres en soude donnent des teintes lavées de blanc. Les bains riches en oxydant permettent d'obtenir des teintes vives, mais peu contrastées, alors qu'un excès de soude provoque la formation d'un dépôt pulvérulent sur l'échantillon.

Les compositions les plus recommandables sont donc

Soude	40g	à 100°C
Eau	60cm³	
Nitrate de sodium	15g	
Soude	45g	à 100°C
Eau	55cm³	
Bichromate de sodium	10g	

Le réactif au nitrite n'est pas retenu.

Nous avons remarqué que, quelquefois, la couche se détache de son support et se replie sur elle-même, comme l'avait déjà montré Portevin ([8]) en mettant en garde contre les erreurs d'interprétation que ce fait peut entraîner. Ces réactifs permettent la mise en évidence de la cristallisation ferritique, des hétérogénéités chimiques et ségrégation des aciers en examen macrographique. Nous avons vérifié que la martensite se colore en gris bleu, ce qui est en accord avec une observation de Fine ([9]). Les échantillons où cette phase est présente seront donc examinés plus aisément. Nous poursuivons l'étude de ces pellicules afin de réaliser des répliques permettant l'examen des structures au moyen du microscope électronique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques alcoolates sur les isobutyrates méthyliques α.β-halogénés.* Note (*) de M. **Paul Bieber**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos études sur le méthacrylate de méthyle ([1]), nous avons examiné les produits d'addition des halogènes. Le dérivé dibromé (I) $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ est obtenu facilement à 10° (Rdt 95 %), mais la chloruration est plus délicate. Elle se fait bien à —60°, catalysée par $SnCl_4$ en milieu chloroformique (Rdt 77 %).

Les alcoolates, et en particulier le méthylate de sodium, employés sans excès, provoquent un départ d'hydracide avec formation de β-bromo (ou de β-chloro) méthacrylates (II). Un excès de méthylate (2 mol) donne une réaction plus complexe : on isole un mélange de ββ-diméthoxyisobutyrate (III)

([8]) *Métal Progress*, 36, 1939, p. 761.
([9]) *Metal Progress*, 43, 1946, p. 108.

(*) Séance du 10 septembre 1951.
([1]) P. Bieber, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 291.

et de β-méthoxyméthacrylate (IV) dont l'étude est difficile. Leur séparation se heurte à la réversibilité de la transformation

$$(RO)_2CHCH(CH_3)COOCH_3 \rightleftharpoons ROCH{=}C(CH_3)COOCH_3 + ROH,$$

qui se produit par catalyse à la fois acide et basique : bisulfate de sodium, acide sulfurique ou alcoolate alcalin. Cette réversibilité est confirmée par d'autres observations. Une synthèse de Reformatsky partant de l'α-bromopropionate de méthyle et d'orthoformiate de méthyle, ne semble devoir produire que (III). En fait, elle conduit également à un mélange de (III) et (IV). Les esters (IV) ont, par contre, été obtenus purs à partir du mélange. Un chauffage en présence de catalyseurs a permis une distillation lente de l'alcool formé. Inversement, ces esters (IV) reforment, par action de l'alcool en présence de catalyseurs, un mélange riche en (III). Bien qu'on ne puisse pas obtenir ces derniers à l'état de pureté, nous avons pu les transformer en amide correspondante $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$, dont l'état solide permet la purification. La facilité de la transformation (III) ⇌ (IV) suppose une grande mobilité de l'hydrogène en α dans (III). On peut l'interpréter par un effet de mésomérie.

La formation des composés de type (IV) à partir de l'ester monobromé (II) ne doit pas être interprétée par un double échange. Il faut admettre pour le bromométhacrylate cette même facilité d'addition qui est connue pour les méthacrylates simples. Ainsi on aurait $ROCHBrCH(CH_3)COOCH_3$. Dans ces dérivés, le brome est trop mobile pour qu'on puisse les isoler. On doit supposer soit une substitution de l'halogène par l'alcoolate, ce qui formerait d'abord (III), soit un enlèvement d'hydracide, ce qui donnerait (IV) en premier.

Les esters (IV) sont faciles à saponifier et fournissent les acides cristallisés du type $ROCH{=}C(CH_3)COOH$. Ces derniers peuvent être décarboxylés par simple chauffage. Les esters (IV) ou encore le mélange (III) et (IV) sont hydrolysés par l'acide sulfurique en solution alcoolique. En présence de 2.4-dinitrophénylhydrazine il se forme le dérivé de l'ester formylpropionique $CHO{-}CH(CH_3)COOR$.

En dehors du méthylate, nous avons utilisé l'éthylate de sodium. Il donne les mêmes résultats avec cette différence qu'une alcoolyse se superpose aux réactions. On isole les esters éthyliques.

Avec le tertiobutylate de potassium, nous avons obtenu le dérivé monoalcoxylé de type (IV). Le dialcoxylé (III) n'a pu être mis nettement en évidence. Le bisulfate provoque une réaction parasite. Il décompose le groupe tert. butoxy avec départ d'isobutylène. La fonction aldéhyde entraîne une décarboxylation, et l'on isole l'aldéhyde propionique

$$\text{tert. } C_4H_9{-}O{-}CH{=}C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow C_4H_8 + CHO{-}CH(CH_3){-}COOCH_3$$
$$\rightarrow CH_3OH + CO_2 + CH_3CH_2CHO.$$

Le phénate donne un effet plus simple. L'ester β-phénoxylé de type (IV) se forme seul. Par contre l'action du phénate sur le dibromure (I) est accompagnée d'une déshalogénation avec retour au méthacrylate de méthyle. Cet effet avait déjà été observé sous l'influence d'amines tertiaires ([2]). L'acide libre qui provient de l'ester est stable et permet l'obtention facile de composés dérivés : chlorure d'acide, anilide, amide. Cette dernière est également préparée avec un faible rendement par ammoniolyse de l'ester (IV). Le même acide phénoxylé ne subit la décarboxylation que par chauffage avec de la quinoléine et du cuivre.

Voici les constantes des composés nouveaux isolés :

$CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$; $C_5H_8O_2Br_2$; $É_{760}$ 203° décomp. cor. ; $É_{15}$ 86° ; $n_D^{20,5}$ 1,505 ; $d_4^{20,5}$ 1,805.

$CH_2ClCCl(CH_3)COOCH_3$; $C_5H_8O_2Cl_2$; $É_{760}$ 170-171° ; $n_D^{17,5}$ 1,4545 ; $d_4^{17,5}$ 1,253.

$CHBr{=}C(CH_3)COOCH_3$; $C_5H_7O_2Br$; $É_{760}$ 164° cor. ; n_D^{20} 1,488 ; d_4^{20} 1,4877.

$CHBr{=}C(CH_3)COCl$; C_4H_4OClBr ; $É_{20}$ 62-64°.

$CHBr{=}C(CH_3)CONH_2$; C_4H_6ONBr ; F 109°.

$CHBr{=}C(CH_3)CONHC_6H_5$; $C_{10}H_{10}ONBr$; F 102-103.

$(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$; $C_6H_{13}O_3N$; F 90°.

$(NO_2)_2C_6H_3NHN{=}CHC(CH_3)COOCH_3$; $C_{11}H_{12}O_6N_4$; F 99,5-100°.

$CH_3OCH{=}C(CH_3)COOCH_3$; $C_6H_{10}O_3$; $É_{760}$ 175-176° ; n_D^{18} 1,460 ; d_4^{18} 1,070.

$CH_3OCHCl{-}CCl(CH_3)COOCH_3$; $C_6H_{10}O_3Cl_2$; $É_{15}$ 88-91° ; n_D^{16} 1,4545.

$C_2H_5OCHClCCl(CH_3)COOC_2H_5$; $C_8H_{14}O_3Cl_2$; $É_{18}$ 100-103° ; n_D^{22} 1,445 ; d_4^{22} 1,1645.

$(CH_3)_3COCH{=}C(CH_3)COOCH_3$; $C_9H_{16}O_3$; $É_{14}$ 86-87° ; n_D^{16} 1,4555 ; d_4^{16} 0,983.

$C_6H_5OCH{=}C(CH_3)COOCH_3$; $C_{11}H_{12}O_3$; $É_4$ 121° ; n_D^{19} 1,540, d_4^{19} 1,111.

$CH_3OCH{=}C(CH_3)COOH$; $C_5H_8O_3$; F 105,5-106.

$(CH_3)_3COCH{=}C(CH_3)COOH$; $C_8H_{14}O_3$; F 117-117,5°.

$C_6H_5OCH{=}C(CH_3)COOH$; $C_{10}H_{10}O_3$; F 109°.

$C_6H_5OCH{=}C(CH_3)COCl$; $C_{10}H_9O_2Cl$; $É_{14}$ 142-143°.

$C_6H_5OCH{=}C(CH_3)CONH_2$; $C_{10}H_{11}O_2N$; F 100°.

$C_6H_5OCH{=}C(CH_3)CONHC_6H_5$; $C_{16}H_{15}O_2N$; F 152-153°.

$C_6H_5OCH{=}CHCH_3$; $C_9H_{10}O$; $É_{15}$ 71° ; n_D^{19} 1,525 ; d_4^{19} 0,9713.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les modes de préparation de l'acide mellique.*

Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Une publication récente de MM. H. Brusset et A. Uny ([1]) sur l'étude de la préparation de l'acide benzènehexacarboxylique ou acide mellique nous conduit à faire connaître les résultats acquis au cours de recherches que nous poursuivons depuis plus d'une année sur le même sujet.

Depuis la découverte de l'acide mellique par Klaproth ([2]) dans un produit naturel, la pierre de miel ou mellite ou mellate d'aluminium, que l'on trouve

---

([2]) P. Bieber, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 213.

([1]) *B. S. C.*, 1951, p. 565.

([2]) *Allgem. Journ. d. Chemie v. Scherer*, **3**, 1799, p. 461.

dans certains lignites, de très nombreux travaux furent entrepris en vue de la préparation de cet acide. Parmi eux, certains font état de l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique sur diverses sortes de carbone, d'autres utilisent une action oxydante sur l'hexaméthylbenzène.

Les tentatives faites, se rattachant au premier groupe, comportent celles d'un excellent expérimentateur, Verneuil ([3]), qui a essayé de préparer cet acide à partir du charbon de bois. Sa méthode consistait à faire agir l'acide sulfurique sur le charbon pulvérisé à température progressivement croissante.

En reproduisant de la façon la plus minutieuse la technique de cet auteur sur un charbon de bois commercial, nous n'avons pas pu obtenir un produit présentant les caractères de l'acide mellique. Cependant nous avons pu isoler de très petites quantités (1 à 2 %) d'acides organiques ne pouvant contenir que des traces d'acide mellique puisqu'ils ont toujours donné la réaction de l'acide euchroïque positive, bien que les analyses élémentaires aient tout au plus permis de les considérer comme de l'acide benzènepentacarboxylique. Et cela dans un seul cas sur tous nos essais.

Nous avons aussi suivi la technique de Verneuil en utilisant comme matières premières un lignite d'origine inconnue, de la cellulose de coton et des lignines de sapin et de hêtre préparées selon le procédé de Willstætter et Zechmeister ([4]) et de Colbe et Duquénois ([5]). Aucun de ces corps n'a donné naissance à de l'acide mellique.

Ces expériences de longue durée n'ayant donné que des résultats négatifs, on peut supposer que les conditions de formation du charbon végétal et notamment la température de carbonisation constituent les facteurs les plus importants de la réussite de Verneuil. D'ailleurs, cet auteur affirme dans un deuxième Mémoire ([6]) qu'une autre variété de charbon de bois ne lui a pas donné de résultat positif. Il apparaît donc que ce procédé ne conduit pas à une préparation certaine de l'acide mellique.

Nous avons alors essayé une synthèse partielle à partir de l'hexaméthylbenzène déjà utilisé par Friedel et Crafts en vue de préparer l'acide mellique. Il semblait que l'oxydation permanganique de l'hexaméthylbenzène, telle qu'elle est décrite par ces auteurs, pouvait donner entière satisfaction. Ils auraient ainsi obtenu de l'acide mellique avec un rendement théorique ([7]). En fait, deux expériences conduites fidèlement selon leurs indications n'ont donné qu'un rendement de 12 %, après avoir laissé l'oxydation se poursuivre à la température du laboratoire pendant quatre mois. Il est à remarquer que, par

---

([3]) *B. S. C.*, 3e série, **11**, 1894, p. 120.
([4]) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 1913, p. 2401.
([5]) *Ann. ph. fr.*, **6**, 1948, p. 259.
([6]) *B. S. C.*, 3e série, **25**, 1901, p. 684.
([7]) C. Friedel et J.-M. Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, **1**, 1884, p. 449.

rapport à l'hexaméthylbenzène mis en œuvre, la quantité de permanganate de potassium indiquée par Friedel et Crafts ne devrait donner, tout au plus, qu'un rendement de 50 %. D'autre part, on peut supposer que la grande concentration de la solution en permanganate favorisait la coupure du noyau benzénique.

Nous avons donc opéré en solution plus diluée avec une quantité de permanganate de potassium suffisante pour oxyder complètement les groupes méthyle en carboxyle et en chauffant au bain-marie bouillant pendant quatre heures. Le rendement en acide mellique n'est pas amélioré par rapport à celui des expériences précédentes faites à la température du laboratoire. Il en est de même si l'on maintient le chauffage jusqu'à réduction totale du permanganate (142 h).

Ce faible rendement par oxydation permanganique selon Friedel et Crafts a déjà été signalé par Wibaut [8] et ses collaborateurs qui décrirent alors une autre méthode. Elle consiste à oxyder l'hexaméthylbenzène par l'acide nitrique fumant en tube scellé, une première fois à 120° pendant 3 h, puis une seconde fois à 160° pendant 6 h. En fin d'opération, le tube contient une solution légèrement colorée en bleu qu'il suffit d'évaporer à siccité pour obtenir l'acide mellique presque pur. Les traces de corps étrangers qui le souillent sont éliminées en le faisant recristalliser dans l'acide nitrique. Nous avons effectué huit essais dans de telles conditions et les résultats obtenus permettent de confirmer le rendement moyen de 30 % indiqué par Wibaut. Bien que cette méthode soit sûre et relativement rapide, elle ne permet d'opérer que sur de faibles quantités de matière en raison des risques d'explosion qu'elle comporte.

C'est alors que nous avons pensé obtenir une solution satisfaisante en faisant subir à l'hexaméthylbenzène quelques transformations avant de procéder à l'oxydation en acide mellique. Les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thioéthers mésodiphénylanthracéniques.*

Note de M. **Robert Panico**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les thioéthers mésodiphénylanthracéniques α dérivent des anthraquinones sulfurées correspondantes, obtenues toutes à partir de la chloranthraquinone α.

L'étude des thioéthers mésodiphénylanthracéniques avait d'abord porté sur le méthylthio-2 diphényl-9.10 anthracène [1]. J'ai poursuivi ce travail en préparant quelques dérivés à substituant sulfuré en position α.

---

(8) J. P. Wibaut, J. Overhoff, E. Jonker et K. Gratama, *Rec. Trav. Ch. Pays-Bas*, 60, 1941, p. 743.

(1) Ch. Dufraisse et R. Panico, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 273.

La phénylation de la méthylthio-1 anthraquinone, I, au moyen du phényllithium a donné le diquinol attendu : le méthylthio-1 diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène : $C_{27}H_{22}O_2S$, II, F_{inst} 164-165° ainsi qu'une très faible quantité d'un produit fondant vers 260° (vraisemblablement le diquinol stéréoisomère). Traité par le méthanol à 1 % de SO_4H_2, le diquinol II donne le diéther méthylique : $C_{29}H_{26}O_2S$, X, F_{inst} 220°.

La réduction du diol II par le trichlorure de titane en milieu acétique conduit au méthylthio-1 diphényl-9.10 anthracène : $C_{27}H_{20}S$, III, F_{inst} 189°.

J'ai préparé d'une manière analogue le benzylthio-1 diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène : $C_{33}H_{26}O_2S$, V, F_{inst} 140°, et le phénylthio-1 diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène : $C_{32}H_{24}O_2S$, VIII, F_{inst} 240°, ce dernier étant accompagné d'une très petite quantité d'un produit fondant vers 300° (il s'agit probablement de l'isomère stéréochimique). La réduction de ces deux diquinols par le trichlorure de titane a donné respectivement le benzylthio-1 diphényl-9.10 anthracène : $C_{33}H_{24}S$, VI, F_{inst} 182°, et le phénylthio-1 diphényl-9.10 anthracène : $C_{32}H_{22}S$, IX, F_{inst} 226°.

I $R=CH_3$
IV $R=CH_2-C_6H_5$
VII $R=C_6H_5$

II $R=CH_3$
V $R=CH_2-C_6H_5$
VIII $R=C_6H_5$

III $R=CH_3$
VI $R=CH_2-C_6H_5$
IX $R=C_6H_5$

X

Les quinones de départ ont été préparées à partir de la chloro-1 anthraquinone selon les méthodes indiquées par Fries ([2]) pour la méthylthio-1 anthraquinone I, et par Gattermann ([3]) pour la benzylthio-1 anthraquinone IV. Quant à la phénylthio-1 anthraquinone VII, les diverses méthodes de prépa-

([2]) *Ber. der. deutsch. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 2972.
([3]) *Ann. der Chem.*, 393. 1912, p. 139.

ration décrites, savoir : action de C_6H_5SK sur la nitro-1 anthraquinone [4] ou sur le sel de potassium de l'acide anthraquinonesulfonique-1 [5], condensation du benzène sur le chlorure de l'acide anthraquinonesulfénique-1 en présence de chlorure d'aluminium [6], sont des réactions d'une réalisation longue et délicate. J'ai préféré utiliser l'action du thiophénolate de potassium sur la chloro-1 anthraquinone en milieu alcoolique, qui donne facilement la quinone VII attendue.

MINÉRALOGIE. — *Synthèse de deux séléniures de cuivre par compression des poudres cristallines de cuivre et de sélénium.* Note de MM. **Raymond Hocart**, **Roger Molé** et Mme **Louis Schué-Muller**, transmise par M. Charles Mauguin.

Pour des valeurs de compression unilatérale échelonnées entre 350 kg : cm² et 17 500 kg : cm², deux phases critallines ont été obtenues : aux faibles pressions, une phase type Umangite; aux fortes pressions, une phase type Berzélianite.

Nous avons continué le cycle de nos expériences sur les réactions de l'état solide par simple compression des poudres; les résultats positifs obtenus avec le cuivre et le soufre [1] nous ont amenés à étudier le cuivre et le sélénium.

Le cuivre électrolytique en poudre (grosseur moyenne des grains : 20 μ) est réduit dans un courant d'hydrogène à 300°, avant chaque compression, pour que la réaction soit aussi complète que possible.

Le sélénium employé (grosseur moyenne des grains : 10 μ) est chimiquement pur.

Le mélange des poudres est fait dans le rapport 9 Cu : 5 Se, pour le rapprocher à la fois des mélanges de cuivre et soufre précédemment étudiés, et de la composition du séléniure cuivreux cubique non stœchiométrique : $Cu_8Se_5 — Cu_{9,6}Se_5$.

Les produits de la réaction sont visibles au microscope, principalement dans la partie intérieure des pastilles, dès les plus faibles pressions employées; mais ils ne sont décelables dans les diagrammes Debye qu'à partir de 1 300 kg : cm². Cependant, si l'on traite les fragments de pastille par l'ammoniaque pour éliminer le cuivre en excès, les raies Debye d'un séléniure apparaissent

---

(4) Bayer et Co., *D. R. P.*, 116.951.
(5) H. Decker et A. Würsch, *Ann. der Chem.*, 348, 1906, p. 239.
(6) K. Fries et G. Schürmann, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 52, 1919, p. 2181.

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 424.
(2) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 523.

dès 350 kg : cm²; c'est la phase Umangite, orthorhombique, de formule Cu_3Se_2, ou plus probablement $Cu_{4-x}Se_2$ (³).

Nous lui trouvons les paramètres :

$$a_0 = 4{,}24\ \text{Å}, \qquad b_0 = 6{,}38, \qquad c_0 = 12{,}44 \qquad (\lambda = K_\alpha,\ Cu = 1{,}5418\ \text{Å}).$$

En revanche, au delà de 1300 kg : cm², deux séléniures sont révélés directement dans les diagrammes Debye, la réaction tendant à être complète à l'intérieur des pastilles par disparition du cuivre et du sélénium libres.

Le séléniure qui domine aux pressions les plus fortes appliquées dans nos expériences est du type $Cu_{2-x}Se$ (berzélianite); cette phase cubique a pour paramètre $a_c = 5{,}70$ Å. Elle apparaît seule dans les diagrammes X qui correspondent aux compressions de 10 000 kg : cm² faites pendant 1 heure à 170° ou 3 h à 250°. L'élimination rigoureuse des traces de sélénium libre étant ici aléatoire, nous admettons, par la comparaison des diagrammes Debye, qu'il s'agit du même composé non stœchiométrique $Cu_{2-x}Se$ que l'un de nous (²) a produit (et analysé) par séléniuration topochimique, au moyen de SeH_2 gazeux agissant à 300° sur ClCu en monocristaux.

Nous résumons nos déterminations dans un tableau comparatif :

Pression par cm² (kg).	Durée (h).	Température.	Couleur des grains ou des plages.	Phases en présence (les phases dominantes sont soulignées).
350...	1	ordin.	bleu à reflets pourpres (grains disséminés)	$\underline{Cu} + \underline{Se}$ + traces de $Cu_{4-x}Se_2$
600...	»	»	id.	id.
1 000...	»	»	id.	id.
1 300...	»	»	bleu gris (plages)	id.
1 400...	»	»	gris violacé (id.)	$Cu_{4-x}Se_2$, $\underline{Cu_{2-x}Se}$
10 000...	»	»	gris acier (id.)	$\underline{Cu_{2-x}Se}$, $Cu_{4-x}Se_2$ (traces)
17 500...	»	»	id.	id.
10 000...	»	170°	id.	$\underline{Cu_{2-x}Se}$
10 000...	3	250°	gris acier homogène (masse)	$\underline{Cu_{2-x}Se}$

On voit que la nature des phases obtenues dépend de la pression appliquée, à la différence des expériences faites avec le cuivre et le soufre, qui n'avaient permis d'obtenir qu'une seule phase.

(³) J. W. Earley, *The Amer. Min.*, 35, 1950, p. 354-356.

MINÉRALOGIE. — *Reproduction expérimentale de la proustite, en milieu liquide, à la pression ordinaire.* Note de M. **René Weil**, transmise par M. Charles Mauguin.

La synthèse de la proustite, Ag_3AsS_3, par action de l'orpiment sur l'argent métallique, dans la glycérine, se réalise très facilement, à partir d'environ 150° et sans l'intervention de la pression ou d'alcalis.

Nous avons montré dans une Communication antérieure [1], à propos de la domeykite, comment l'emploi de la glycérine à la place de l'eau ou de solutions aqueuses, permettait d'effectuer des synthèses minérales à la pression atmosphérique. La synthèse de la proustite dans ces conditions est particulièrement suggestive et montre sans ambiguïté que le rôle de la pression n'est pas indispensable pour la reproduction de certaines espèces minérales.

La synthèse de la proustite par voie humide, obtenue d'abord par de Sénarmont [2] (action du bicarbonate de sodium sur le sulfoarsénite d'argent à 300°) a été effectuée récemment par Béland [3], ainsi que celle de la Xanthoconite, à 400° par l'action d'un mélange de $Na_2S.9H_2O$, de soufre et d'arsenic métallique sur l'argent, à une pression de l'ordre de 1000 bars. (L'auteur ne chauffe que pendant environ une heure à cette température, mais utilise une durée de refroidissement d'environ 15 h qui ne permet guère de préciser à quelle température et pression s'est effectuée la reproduction des espèces en question).

Dans nos expériences les tubes en verre scellés sont placés dans l'étuve préalablement portée à la température d'expérimentation, sortis au bout d'un temps variable et refroidis rapidement à l'air. Ce procédé nous permet de constater la formation de la proustite à partir de 154°.

Nous avons opéré sur les mélanges $12Ag + As_2S_3$ et $Ag + As_2S_3$ à 236°, le premier pendant 110 heures, le deuxième pendant 84 heures. Les mêmes expériences ont été exécutées à 154° pendant 165 heures et 356 heures. L'argent était sous forme de rognures d'argent pur, As_2S_3 sous forme d'orpiment pulvérisé (Karaïdine, Balia, Asie-Mineure).

La proustite s'est formée dans ces quatre essais, d'autant plus abondamment que la température et la teneur en argent étaient plus élevées. Aucune réaction n'a été totale, il restait encore de l'orpiment et de l'argent. La proustite forme une croûte cristalline rouge, pouvant atteindre 1 mm d'épaisseur, sur les

(1) R. Weil et R. Hocart, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 559.

(2) *Ann. Phys. Chem.*, 32, 1851, p. 129.

(3) *Thèse, Université de Toronto*, 1946.

rognures d'argent, hérissée de pointements atteignant 1/10 de mm de côté, constitués par le rhomboèdre b^1 (110). C'est la même forme que celles des cristaux obtenus par Béland et décrits par Peacock (4).

Le diagramme de poudre a été comparé à celui de la proustite de Chañarcillo (Chili), échantillon 120-45 de la Collection de Minéralogie de l'Université de Strasbourg.

Équidistances comparées pour les quatre raies fortes (en notation hexagonale) ($\lambda = K_\alpha Cu = 1,5418$ Å).

	Proustite	
(*hkil*).	synthétique (Å).	de Chañarcillo.
$(12\bar{3}1)$	3,29	3,30
$(21\bar{3}2)$	$2,78_5$	2,81
$(11\bar{2}3)$	$2,58_5$	2,60
$(31\bar{4}1)$	2,53	2,54

Il n'a pas été constaté d'autres sulfoarséniures d'argent dans ces expériences.

Contrairement à ce que l'on pouvait supposer d'après les nombreuses analogies entre le cuivre et l'argent, les réactions se passent tout différemment : formation de domeykite Cu_3As dans un cas, formation de proustite Ag_3AsS_3 dans l'autre.

Dans les essais à 154°, il s'est en outre formé du *réalgar*, AsS, en plus grande abondance dans l'essai le plus riche en argent. Les cristaux qui peuvent atteindre 0,5 mm de longueur, sont les uns adhérents à la proustite, les autres isolés dans le liquide et également développés aux deux extrémités. Ils présentent les formes g^1(010), g^3(120), p(001), $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$. De nombreuses et fines cannelures manifestent l'existence d'autres prismes. Les propriétés optiques (extinction à −11°, polychroïsme) correspondent bien à celles du réalgar.

Nous avons vérifié qu'à 154° l'orpiment seul ne produit pas de réalgar sous l'action de la glycérine. La formation de la proustite à cette température peut s'écrire

$$3Ag + 2As_2S_3 = Ag_3AsS_3 + 3AsS.$$

A 236°, il ne se forme pas de réalgar, mais de l'arsenic adhérent à l'orpiment, suivant la réaction

$$3Ag + As_2A_3 = Ag_3AsS_3 + As.$$

(4) *University of Toronto, Geological Series*, n° 51, 1947, p. 79-87.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. CLIMATOLOGIE DYNAMIQUE. — *Sur la propagation d'ondes de pression quasi stationnaires.* Note (*) de M. **Lucien Petitjean**, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

La Note fait suite à trois Notes antérieures sur la répartition géographique des domaines d'anomalies de la pression atmosphérique au cours de l'année ; elle les complète par l'indication du lieu d'origine des ondes de pression dont on détaille le mécanisme de propagation.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons indiqué la position géographique moyenne des trajectoires des centres de domaines d'anomalies de la pression atmosphérique annuelle. Les oscillations de cette pression autour de sa valeur moyenne se propagent, sous forme d'ondes quasi stationnaires, entre les sommets des lignes ventrales des domaines d'anomalies (lignes de crête et lignes de creux situées de part et d'autre des lignes nodales).

Pendant chacun des intervalles consécutifs de 12 mois, plusieurs ondes se succèdent en un lieu donné ; la courbe de la pression y est discontinue et composée d'une suite d'arcs de sinusoïdes d'une période moyenne de 24 mois, mais de phase et d'amplitude variables d'un endroit à l'autre. Il existe, en général, trois ondes de hausse alternant avec trois ondes de baisse ; elles partent de centres de divergence pour aboutir à des centres de convergence après un intervalle de temps de 4 à 6 mois pendant lesquels elles parcourent, en moyenne, un arc de 40° de longitude. Le cas le plus simple est celui qui avait été indiqué précédemment ([2]) d'une seule onde de hausse et d'une seule onde de baisse (ondes conjuguées). La courbe de la pression est alors sinusoïdale et continue dans l'intervalle de 12 mois compris entre l'époque de la divergence de l'une des ondes et l'époque de la convergence de son onde conjuguée.

La propagation des ondes peut être suivie synoptiquement en traçant leurs lignes d'égale phase ou « isophases » qui sont disposées concentriquement par rapport aux centres de divergence et de convergence situés aux sommets des lignes ventrales. *Les isophases d'une onde donnée de hausse* (*ou de baisse*) *coïncident avec des lignes d'anomalie nulle entre deux rencontres successives de cette onde avec des ondes de baisse* (*ou de hausse*). Pendant cette phase « active » de l'onde en question, les domaines d'anomalies se dilatent autour des sommets des lignes de crête (ou de creux) et se contractent autour des sommets des lignes de creux (ou de crête) lorsque la pression hausse (ou baisse).

(*) Séance du 16 juillet 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1255.

([2]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1997 et 227, 1948, p. 775.

La rencontre d'une onde active de hausse (ou de baisse) et d'une onde passive de baisse (ou de hausse) a lieu le long d'une ligne nodale au moment où l'anomalie atteint son amplitude maximum au point de divergence de l'onde active. Simultanément, l'onde passive de baisse (ou de hausse) devient active à son tour tandis qu'une nouvelle onde de hausse (ou de baisse) part d'un nouveau point de divergence et se dirige à sa rencontre.

Les centres de divergence et de convergence des ondes de pression suivent les mêmes trajectoires que les centres des domaines d'anomalies. Dans le tableau ci-après sont indiqués, pour les années de rang n, $n+2$, ..., les lieux et époques des divergences et des convergences :

ΔH, divergence d'une onde de hausse; ΔB, divergence d'une onde de baisse;
ΓB, convergence d'une onde de baisse; ΓH, convergence d'une onde de hausse.

Les neuf trajectoires qui figurent dans le tableau sont ainsi déterminées dans l'espace et dans le temps. Pendant les années intermédiaires $n+1$, $n+3$, ..., les ondes de hausse sont remplacées par des ondes de baisse et vice versa.

	Mer d'Aral.	Monts Ourals.	N Laponie.		N Laponie.	S-E Islande.	Jutland.
ΔH...	Avant décembre	Février	Août	ΔB...	Décembre	Mars	Juin
ΓA...	Février	Septembre	Décembre	ΓH...	Mars	Juillet	Novemb
	Islande.	S-W Groënland.	Terre-Neuve.		S Mer Hudson.	Haut Missouri.	N. Mexiqu
ΔH...	Avant décembre	Janvier	Mai	ΔB ..	Décembre	Mars	Septemb
ΓB...	Avril	Octobre	Décembre	ΓH...	Avril	Août	Octobre
		Golfe Mexique.	C. Hatteras.		Est Cuba.	25° N-65° W.	
ΔH...	–	Avril	Juin	ΔB...	Décembre	Mars	–
ΓB...	–	Juillet	Décembre	ΓH...	Juin	Août	–
					Iles Canaries.	Algérie.	Tunisie.
–	–	–	–	ΔB...	Décembre	Mars	Juin
–	–	–	–	ΓH...	Mars	Août	Novemb
	Rhénanie, W Tripolitaine.	Mer Égée.	Anatolie.		Haut Dniepr.	Arménie.	
ΔH...	Avant décembre	Mai	Août	ΔB...	Décembre	Avril	–
ΓB...	Avril	Août	Décembre	ΓH...	Mars	Juillet	–

Les centres de divergence des ondes de hausse et les centres de convergence des ondes de baisse sont situés sur des faisceaux de lignes de crête compris entre des faisceaux de lignes de creux sur lesquels se trouvent les centres de divergence des ondes de baisse et les centres de convergence des ondes de hausse.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la détermination des nombres de chocs des régions* E *et* F *de l'ionosphère*. Note (*) de MM. **Karl Rawer, Klaus Bibl** et **Émile Argence**, présentée par M. Jean Cabannes.

D'un abondant matériel de mesures, des valeurs des nombres de chocs des régions E et F ont été déduites. En ce qui concerne la région F on a tenu compte de la double focalisation due aux variations de courbure de la couche.

A. *Observations relatives à la région* F. — 1. Nous avons effectué 32 mesures de nuit, de façon à éliminer l'influence de la région D, de novembre 1949 à avril 1950 et durant le mois de février 1951. Chacune de ces mesures comporte les observations de 4 fréquences; les échos multiples sont lus simultanément. Nous avons examiné toutes les amplitudes de manière à tenir compte des phénomènes de focalisation. Le coefficient est déduit des mesures d'amplitudes des réflexions multiples d'après la méthode classique.

2. Les valeurs du décrément δ_a ont été tabulées en fonction des valeurs du rapport f_c/f (f_c désignant la fréquence critique, f la fréquence de travail). Nous obtenons ainsi une forte dispersion se manifestant par la présence de valeurs positives et négatives de δ_a, phénomène attribué à la double focalisation. Finalement nous portons en abscisses les valeurs du rapport f_c/f et en ordonnées les valeurs du décrément δ_a tirées des valeurs médianes. Nous avons la relation :

$$\delta_a\left(\frac{f_c}{f}\right) = \delta_T + \mathfrak{N} \, . \, \Delta_3\left(\frac{f_c}{f}\right),$$

où δ_T désigne l'effet de sol, $\mathfrak{N} = (\log_{10} e)' y_m \nu_0/c$ (ν_0 nombre de chocs au centre de la couche; $c = 3 \, . \, 10^{10}$ cm : s).

$\Delta_3(f_c/f)$ est déduit de l'étude d'un modèle parabolique de couche avec l'hypothèse d'une variation exponentielle du nombre de chocs (1). δ_T peut être éliminé lorsque l'on opère avec différentes valeurs de f_c/f. On déduit ensuite les valeurs de ν_0 et δ_T.

De l'ensemble des mesures nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\nu_0 \sim 2 \, . \, 10^2 \quad [s^{-1}],$$
$$\delta_T \sim 1 \quad [\text{db}].$$

L'étude du champ de dispersion montre que 50 % des points sont compris dans une gamme de ± 3 db.

δ_1 désignant le décrément « photométrique » (1), nous pouvons écrire, en

(*) Séance du 20 août 1951.

(1) E. Argence et K. Rawer, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 996; E. Argence, M. Mayot et K. Rawer, *Ann. de Géophys.*, 6, 1950, p. 242.

incidence normale, d'après l'optique géométrique ([2]),

$$\delta_1 = \log_{10}(2h) + \log_{10}\frac{\rho - h}{\rho}.$$

Le calcul du décrément d'absorption δ_a permet d'éliminer le premier terme du second membre; l'effet de focalisation se manifeste par l'existence du second terme : $\log_{10}(\rho - h)/\rho$, où ρ désigne le rayon de courbure de la couche. Nous obtenons ainsi des valeurs positives et négatives de ρ avec une valeur médiane de l'ordre de 700 km, résultat en bon accord avec les mesures de Pierce et Mimno ([3]).

B. *Observations relatives à la région* E. — Une autre série de mesures effectuées sur cinq fréquences chaque jour à midi durant deux années nous donne des renseignements intéressants sur l'absorption par la région E ([4]). Ici interviennent les influences de l'absorption non sélective de la région D et de l'absorption sélective de la région E.

a. La variation de l'absorption non sélective est connue en fonction de la fréquence.

b. L'influence de l'absorption sélective est calculée en fonction de f_c/f on a

$$\delta_a = \frac{B}{(f + f_L)^2} + \mathcal{N}.\Delta_3\left(\frac{f_c}{f}\right)$$

(f_L désignant la gyrofréquence, B une fonction caractéristique de l'influence de la région D). Les influences des régions D et E sont ainsi séparées et l'on obtient

$$\nu_0 \sim (6 \text{ à } 7).10^3 [s^{-1}],$$

$$B \sim 260\,[\text{db. MHz}^2]\ (\text{valeur médiane à midi}).$$

C. Rydbeck ([5]) donne la condition suivante pour l'existence de la composante Z :

$$\operatorname{tg}^2\Psi = \frac{1}{2}\left[\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_H}{\nu_c}\right)^2} - 1\right]$$

ou encore

$$\nu_c = \frac{\omega_H}{2}\,\frac{\cos^2\Psi}{\sin\Psi}$$

(ω_H gyropulsation, ν_c nombre de chocs critique, Ψ inclinaison magnétique) et conclut en ce qui concerne la région E, compte tenu du nombre de chocs élevé $\nu = 2.10^5 [s^{-1}]$, à l'existence des composantes Z et X pour une latitude

([2]) K. Rawer, *Rev. Scientif.*, **86**, 1948, p. 585.

([3]) *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 95.

([4]) K. Bibl et K. Rawer, *Journ. Atm. Terr. Phys.* (sous presse).

([5]) O. Rydbeck, *Trans of Chalmers University*, N° **101**, 1951.

correspondant à 80° d'inclinaison magnétique. Or les mesures effectuées en Terre Adélie ($\Psi = 86°$) montrent l'existence permanente de la composante O, une composante Z additionnelle n'étant observée que pour un tiers des cas. Ces observations sont en bonne concordance avec la *théorie du couplage* ([5]) si l'on adopte, pour les jours normaux du point de vue magnétique, notre valeur du nombre de chocs pour la région E.

VOLCANOLOGIE. — *Sur la distribution des volcans à la surface de la Terre.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Théodore Monod.

De nombreuses considérations suggèrent que la présence dans une localité donnée d'un volcan actif ou éteint est en relation avec une instabilité mécanique ou un certain processus d'élévation ou d'affaissement qui existe ou avait existé auparavant. Dans la présente Note et dans la Note citée ([1]) l'auteur a essayé de donner à cette conception déjà très répandue une forme mécaniquement concrète (« effet de voûte ») et de la lier avec sa théorie de la formation des continents.

1. Des calculs numériques démontrant que parmi les différentes hypothèses sur les causes mécaniques des éruptions seule l'hypothèse d'une absence d'équilibre isostatique conduit à des nombres comparables avec les nombres réels, ont été exposés par moi-même à un autre endroit ([1]). Je me permettrai de désigner cette conception pour abréger, comme « effet de voûte ». Par ce terme nous n'entendrons pas naturellement la formation de quelque chose qui rappelle la voûte réelle des constructions humaines, mais seulement la transmission du poids de masses pesantes aux surfaces de pression relativement exiguës de la « naissance de voûte » qui provoque la surcharge (par comparaison avec la pression aux endroits de l'équilibre isostatique déjà établi) nécessaire pour expliquer le phénomène d'éruption. Or, bien que cette hypothèse de l'« effet de voûte » explique quantitativement le phénomène d'éruption, il est extrêmement désirable, pour la rendre complète, d'y ajouter des considérations sur l'origine de pareilles irrégularités de structure provoquant un déséquilibre isostatique local et surtout de démontrer que les lieux de ces irrégularités hypothétiques concordent effectivement avec les lieux de présence réelle de volcans (actifs ou éteints).

2. En partant de la théorie de la formation des continents, développé par l'auteur ([2]), on peut prévoir la présence de telles irrégularités (ayant une lointaine ressemblance avec les lieux de la naissance de voûte) précisément sur les bords de fragments fondamentaux de l'écorce terrestre. En effet, on se

(*) Séance du 10 septembre 1951.

([1]) *Cahiers géologiques de Thoiry*, n° 9, 1951, p. 75.

([2]) *Ibid.*, n° 7, 1951; *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1882, 1937 et 233, 1951, p. 492; *Revue Géomorphol. dyn.*, 2, n° 4, 1951, p, 145.

figure d'ordinaire ces fragments de l'écorce terrestre ayant donné naissance aux continents comme des parties d'une surface sphérique (ou ellipsoïdale) de courbure égale à celle de la Terre entière sous-jacente. Une telle conception exige que la pression devrait être partout approximativement égale. Par contre, la conception, proposée par l'auteur, d'une écorce terrestre « éclatée », ayant donné des fragments à rayon de courbure inférieur à celui de la Terre entière, permet facilement de déterminer les lieux de surpression. Bien entendu, on ne doit pas se figurer un continent futur (par exemple, pour simplifier, un continent de forme générale triangulaire : Amérique du Nord, Amérique du Sud, Australie, Afrique) sous forme d'un triangle sphérique idéal s'appuyant, comme ainsi dire sur trois pieds, sur ses trois sommets et touchant par ceux-ci la surface de la Terre. Bien entendu, les zones moyennes s'affaissent très vite. Il est, toutefois, évident que c'est précisément sur les bords et non dans les zones moyennes des continents que peut naître l'excès de pression dont il a été question au paragraphe précédent.

3. Ces considérations générales seraient sans valeur, si elles ne conduisaient pas à des corollaires comparables avec les données géographiques. C'est avant tout la situation côtière de la plupart des volcans qui a autrefois suggéré l'idée de l'influence du suintement de l'eau de mer. Or, les volcans n'étant situés sur les côtes qu'au sens large du terme, à savoir seulement sur les cartes à l'échelle hémisphérique, cette hypothèse est toute artificielle, sans compter ses autres défauts; par contre, pour l'hypothèse de l'« effet de voûte » ce fait ne présente évidemment aucune difficulté.

Bien plus importants sont toutefois deux autres corollaires, à savoir :

I. *Les séries des volcans forment des arcs.* — Ce fait qui ressort directement d'un examen des cartes est connu, mais jusqu'à présent on ne lui a pas prêté l'attention qu'il mérite. Cependant, du point de vue de la théorie générale, il possède une importance capitale. Mathématiquement, il peut être exprimé, en tant que corollaire de la théorie proposée par nous, comme suit : soit R le rayon de la Terre entière, r le rayon primitif (instantané) des fragments de l'écorce terrestre, $\Delta R = R - r$ la différence de ces rayons, enfin Q le rayon d'arc « cartographique » de coïncidence de la surface terrestre avec le bord du fragment. En appliquant les formules élémentaires de géométrie analytique, on trouve que le rayon $Q = \pi R/2 \pm \sqrt{2 R \Delta R}$ et, par conséquent il a une valeur finie, c'est-à-dire les séries des volcans sont les arcs et non les lignes droites.

On voit ainsi que le fait géographique concorde qualitativement avec les résultats de la théorie simple développée au paragraphe 2. En conséquence, il est rationnel, dans la description d'une « chaîne » de volcans, d'introduire à côté de la « densité » de Sepper le rayon « cartographique » de l'arc formé par cette série de volcans. Bien entendu, la formation de plissement, ainsi que d'autres processus de l'orogénèse, ont pu modifier l'emplacement de tel ou tel

autre volcan, de sorte qu'on ne peut parler du « rayon » d'une série de volcans que comme d'une moyenne. Cependant, la formule donnée peut être considérée comme d'autant plus exacte que l'arc est plus grand. Appliquons-la en conséquence à l'ensemble des arcs volcaniques sur les bords de l'Océan Pacifique.

II. *L'« Anneau de feu » de l'Océan Pacifique et les dimensions de cet Océan.* — Exprimant Q, en mesures angulaires (bien entendu, en celles des arcs géodésiques et non en celles de la latitude et de la longitude) et admettant pour ΔR des valeurs approximatives à 120 km près (*voir* les articles cités), on obtient $Q_{\text{mes. angul.}} = 90° \pm 12°$. En examinant la carte, on voit : la distance entre les volcans du Kamtchatka (60° lat. Nord) et ceux de l'Antarctique (80° lat. Sud) $= 145°$ (d'un arc géodésique) au lieu de $2Q = 155°$; la distance entre les volcans du Pérou (75° longit. Ouest) et ceux du bord oriental de l'Indonésie (130° long. Est) $= 155°$, valeur coïncidant avec le chiffre théorique. Ces dernières considérations montrent également que l'Océan Pacifique n'est pas « démesurément grand » et n'a pas besoin, pour son explication, d'hypothèses supplémentaires (détachement d'une partie de la masse terrestre, etc.), mais est précisément tel qu'il devrait être.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution chimique de l'asiaticoside et notamment de l'acide asiatique.* VI [1]. *Rattachement de l'acide asiatique à la série de l'α-amyrine.* Note de Mme **Judith Polonsky**, présentée par M. Marcel Delépine.

Obtention de Nor-α-amyrène à partir de l'acide asiatique.

Nos recherches antérieures [1], [2], [3] nous ont conduit à penser que l'acide asiatique $C_{30}H_{48}O_5$ appartient à la famille des triterpènes.

Après avoir déterminé ses groupements fonctionnels (un carboxyle, une double liaison, et trois hydroxyles dont deux secondaires en position 1, 2), nous nous sommes efforcée de prouver la nature triterpénique de l'acide asiatique. Pour cela nous avons procédé à l'élimination des fonctions oxygénées de sa molécule dans l'intention d'obtenir un triterpène de structure connue.

Dans une Note précédente [1] nous décrivons un déshydroxy-acide résultant de l'élimination des trois hydroxyles de l'acide asiatique et auquel nous avons

---

(1) Ve Communication, *voir* J. Polonsky, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 93.

(2) P. Boiteau, A. Buzas, E. Lederer et J. Polonsky, *Nature*, **163**, 1949, p. 258; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31**, 1949, p. 46.

(3) J. Polonsky, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1450; **230**, 1950, p. 485 et 1784; **232**, 1951, p. 1878.

attribué la forme $C_{30}H_{48}O_2$, avec laquelle les résultats de combustion étaient en bon accord. Précisons que cette concordance serait maintenue avec une formule $C_{29}H_{46}O_2$.

Il ne restait alors qu'à éliminer la dernière fonction oxygénée : le carboxyle. Pour cela nous avons appliqué les réactions généralement employées en série triterpénique pour la substitution de — CH_3 à — COOH :

$$RCOOH \rightarrow RCOCl \rightarrow RCHO \rightarrow RCH = N - NH_2 \rightarrow RCH_3.$$

Le déshydroxy-acide ci-dessus est transformé en chlorure d'acide qui, hydrogéné d'après Rosenmund, donne l'aldéhyde correspondant (prismes F 172-174°). $[\alpha]_J = + 87°,5$ [$(CHCl_3)$ c = 0,96].

$C_{30}H_{48}$, calculé %, C 84,83; H 11,39; $C_{29}H_{46}O_2$, calculé %, C 84,80; H 11,29; trouvé %, C 84,63; H 11,33.

Cet aldéhyde donne facilement une 2,5-dinitrophénylhydrazone (F 230-232°), $C_{35}H_{50}O_4N_4$, calculé %, N 9,47; trouvé %, N 9,73.

L'aldéhyde traité par l'hydrazine et l'éthylate de Na en tube scellé à 200° (réaction de Wolff-Kishner) ou par de l'hydrazine et la KOH dans le diéthylèneglycol à 200° ([4]) fournit un hydrocarbure (F 170-173°), $[\alpha]_J = + 110°,7$ [$(CHCl_3)$ c = 1,106].

$C_{30}H_{50}$, calculé %, C 87,73; H 12,27; $C_{29}H_{48}$, calculé %, C 87,80; H 12,20; trouvé %, C 87,54; H 12,38.

Nous avons identifié cet hydrocarbure au 23-Nor-α-amyrène (Nor-β-boswellène) $C_{29}H_{48}$ (I) ([5]), ([6]).

(I) (II) (III)

L'identité ressort de la comparaison des points de fusion, du point de fusion du mélange des deux hydrocarbures, ainsi que de leurs pouvoirs rotatoires. Elle est étayée par l'identité des deux dérivés suivants préparés à partir de chacun des deux hydrocarbures.

([4]) Huang Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

([5]) J. C. E. Simpson et N. E. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1712.

([6]) L. Ruzicka, O. Jeger et W. Ingold, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 1865.

1° $\Delta^{10,11,12,13}$ -23-Nor-α-amyradiène (II) obtenu par action de N-bromosuccinimide sur le 23-Nor-α-amyrène (I) ([6]).

2° Une cétone α, β insaturée, le 23-Nor-11-oxo-α-amyrène (III), obtenue par oxydation de chacun des hydrocarbures; F 119-120°. $C_{29}H_{46}O$, calculé %, C 84,80; H 11,29. trouvé %, C 84,79; H 11,42. $[\alpha]_J = +144°,5$ [$(CHCl_3)$ c = 1,106].

Le tableau suivant prouve l'identité des deux hydrocarbures :

Composé.		Origine.	F.	$[\alpha]_J$.	λ_{max} U. V.
Nor-α-amyrène.	(I) ([7])	Nor-α-amyrénone....	170-173°	+110°,9	
	(I)	Acide asiatique	170-173°	+110,7	
Nor-α-amyradiène.	(II)	Nor-α-amyrénone....	148-151°	+437,5	281 mμ log ε = 4
	(II)	Acide asiatique	147-151°	+441,4	281 mμ log ε = 4,01
Nor-oxo-α-amyrène.	(III)	Nor-α-amyrénone....	118-120°	+142,8	250 mμ log ε = 4,15
	(III)	Acide asiatique	119-120°	+144,5	250 mμ log ε = 4,07

On n'observe pas d'abaissement du point de fusion par mélange des cristaux.

L'identité des deux hydrocarbures a été confirmée par la comparaison de leurs spectres I. R. ([8]).

Il ressort de ces essais que le déshydroxy-acide décrit antérieurement ([1]) à la formule $C_{29}H_{46}O_2$. Nous montrerons par la suite que la formation de cet acide à partir de l'acide asiatique a engendré la perte d'un $—CH_2$.

En conclusion : *l'acide asiatique est un dérivé de l'α-amyrine.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Action de la vapeur fluente sur le para-hydroxybenzylsénevol contenu dans les graines de moutarde blanche à l'état de sinalboside.* Note de M. **Émile André** et Mlle **Marie Carbouères**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes publications ([1]) nous avons signalé que si l'on fait agir la vapeur fluente pendant une durée assez longue sur du tourteau de colza ou de navette divisé en menus fragments et que l'on condense la vapeur qui l'a traversé, on constate qu'une partie du soufre existant dans le produit se dégage sous forme de composés volatils dans lesquels on peut constater la présence d'hydrogène sulfuré par les réactifs habituels. Le tourteau ainsi traité est facile à sécher, sa couleur a un peu bruni. Si l'on titre comparativement le crotonyl-

([7]) La Nor-α-amyrénone, à partir de laquelle nous avons préparé le Nor-α-amyrène, est due à M. O. Jeger.

([8]) Ces spectres I. R. ont été obtenus par M. P. Barchewitz et Mme R. Mathis.

([1]) *C. R. Acad. agr. France*, 36, 1950, p. 570; *Ann. Agronom.*, Série A, 1, 1951, p. 47, Brevet français n° 590 062, Mai 1950.

sénevol que peuvent dégager le tourteau initial et le tourteau « cuit vapeur », après macération dans l'eau en présence du ferment dit « myrosinase », on constate que le glucoside, gluconapine, dont la décomposition fournit du crotonylsénevol a presque entièrement disparu, si l'action de la vapeur fluente a été maintenue assez longtemps. Nous ne voulons pas insister ici sur l'intérêt pratique que peut présenter cette réaction.

La graine de moutarde blanche contient un glucoside particulier, le sinalboside, dont le dédoublement hydrolytique fermentaire met en liberté un sénevol spécial, le para-hydroxybenzylsénevol. Ce sénevol n'est pas entraînable à la distillation avec la vapeur d'eau, il représente l'exemple, peut-être unique, d'une huile essentielle non volatile. Par ses qualités culturales, que nous nous contentons de signaler, la moutarde blanche serait le meilleur des oléagineux de printemps ([2]), si la présence du sinalboside dans le tourteau qu'elle fournit n'en interdisait l'emploi d'une manière absolue comme aliment du bétail. Bien qu'il ne possède qu'une odeur anisée assez faible, le para-hydroxybenzylsénevol n'en réagit pas moins d'une manière intense sur la peau et sur les muqueuses en provoquant des brûlures graves.

Nous avons voulu vérifier quelle pouvait être l'action de la vapeur d'eau sur le sinalboside. Le tourteau de moutarde blanche, obtenu par pression, a été traité exactement comme nous avions fait pour le tourteau de colza. Nous avons constaté le même dégagement de composés sulfurés volatils malodorants donnant avec les procédés habituels les réactions de l'hydrogène sulfuré. Il n'existe aucune méthode d'analyse qui permette de doser le para-hydroxybenzylsénevol auquel l'hydrolyse fermentaire du sinalboside donne naissance. Les difficultés restées jusqu'ici insurmontables reposent à la fois sur son défaut de volatilité et sur sa grande oxydabilité à l'air ([3]). Nous avons pensé que nous pourrions obtenir un renseignement utile en dosant le soufre contenu, d'une part dans le tourteau initial et d'autre part sur le tourteau soumis au traitement prolongé par la vapeur fluente, traitement qui lui fait perdre à la fois sa saveur amère et son action rubéfiante. Voici les résultats que nous avons obtenus :

	Soufre contenu dans 100 g de produit (g).
Tourteau initial	1,67
Tourteau « cuit vapeur »	1,42
Soufre entraîné à l'état de composés volatils	0,25

Une proportion de 15 % du soufre total contenu dans le tourteau a donc passé à l'état de composés entraînables par la vapeur.

([2]) *C. R. Acad. agr. France*, 35, 1949, p. 199.
([3]) *Ann. agronom.*, 19, 1949, p. 764 à 770.

Dans quelle mesure ces résultats sont-ils en relation avec la quantité de sinalboside contenu dans le tourteau étudié ? Si tout le soufre qui s'est dégagé provenait du parahydroxybenzylsénevol existant sous la forme de sinalboside, le calcul indique qu'il en contiendrait 1,27 g pour 100 g, quantité qui n'a rien d'invraisemblable.

Pour vérifier indirectement notre hypothèse nous avons fait subir à trois échantillons de tourteaux de colza ou de navette les mêmes opérations et nous avons comparé la quantité de soufre volatil entraîné par la vapeur fluente agissant sur le tourteau sec avec la quantité de soufre volatil contenue dans le crotonylsénevol que l'on peut, dans ce cas, isoler et doser en tant qu'essence volatile. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous.

Tourteaux.	Soufre total contenu dans 100 g.	Soufre restant après traitement par vapeur.	Soufre volatil entraîné par la vapeur.	Soufre contenu dans le crotonylsénevol déterminé par dosage.
Colza Arras...........	1,65	1,53	0,12	0,11
Colza Courchelettes...	1,51	1,42	0,09	0,072
Navette Precy.........	1,38	1,24	0,14	0,147

Pour résumer et conclure, nous croyons pouvoir dire :

1° Que la vapeur fluente agissant sur le tourteau de moutarde blanche provoque le dégagement de composés sulfurés volatils contenant de l'hydrogène sulfuré ;

2° Que le tourteau ainsi traité perd à la fois son amertume et ses propriétés rubéfiantes ;

3° Enfin, qu'une relation existe entre la quantité de soufre dégagé et la quantité de sinalboside contenue dans le tourteau.

D'ores et déjà cette réaction peut fournir d'utiles renseignements. Une étude plus approfondie permettra, nous l'espérons, d'en tirer une méthode de dosage.

La séance est levée à 15 h 20 mn.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'août 1951.

Haut Commissariat de la République française en Allemagne. Office militaire de sécurité. Bibliothèque tripartite de la division scientifique. *Liste des ouvrages* (*mise à jour au 1er juillet* 1951). *Liste des périodiques pour l'année* 1951. Coblence, 1951 ; 1 liasse de 16 + 10 feuillets, 30 cm.

Ali Razmara. *Géographie de Kurdustan, de Kermanchah, de Pucht-Kouk, de Lurestan, de Ghelan et Mazanderan, de Khourasan, des Iles du Golfe Persique*; 7 vol. 29 cm (en langue persane).

Hossein Ali Razmara, *Dictionnaires géographiques de l'Iran*; 3 vol. 29 cm (en langue persane).

Hossein Ali Razmara, *Guide géographique de Téhéran*; 1 vol. 15,5 cm (en langue persane).

Razmara, homme célèbre de l'Iran, par le Dr Chreki; 1 fasc. 29 cm (en langue persane).

Notice on Razmara method for teaching topographical surveying and geodetic works (*in Classrooms*) by Brigadier general Hossein Ali Razmara of the Imperial Iranian Army. Teheran, Army Printing Service, 1949; 1 brochure 27,5 cm.

Œuvres et recherches de l'Acad. Ibrahim Bey Chreki, diplômé en philosophie, Docteur en géog. économique, Ing. agr. Archives générales de la Fédération internationale des Corps savants de Recherches et de l'Académie d'Asie, 1950; 1 brochure 29,5 cm.

A. Chreki, *L'Iran géologique et géographique*; 1 vol. 22 cm (en langue persane).

Au service du Moyen-Orient. *Irak. Extrait des études agricoles, économiques et sociales, réservées à l'Encyclopédie du Moyen-Orient*, par A. Chreki; 1 brochure 23 cm (en langue persane).